

⑤1

Int. Cl.:

C 07 c, 85/10

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.: 12 q, 3

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 768 796

Aktenzeichen: P 17 68 796.6

Anmeldetag: 1. Juli 1968

Offenlegungstag: 5. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: 30. Juni 1967

23. August 1967

③3

Land: V. St. v. Amerika

③1

Aktenzeichen: 650242

662768

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Aminen

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Texaco Development Corp., New York, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Licht, M., Dipl.-Ing.; Schmidt, R., Dr.;
Hausmann, A., Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Herrmann, S., Dipl.-Phys.;
Patentanwälte, 8000 München und 7603 Oppenau

⑦2

Als Erfinder benannt: Doyle, William Patrick, Lagrangeville; Patterson, John Arthur;
Peropoulos, Peter Constantine; Fishkill; N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 20. 11. 1969

DT 1 768 796

BEST AVAILABLE COPY

P A T E N T A N W A L T E

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 - THERESIENSTRASSE 33

1768796

Dipl.-Ing. MARTIN LICHT
Dr. REINHOLD SCHMIDT
Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN
Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

München, den 30. Juni 1968

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

/Li

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

New York, N.Y. 10017

East 42nd Street 135

(V. St. A.)

Verfahren zur Herstellung von Aminen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aminen und insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen mit sekundären Alkylgruppen, die 10 bis 25 Kohlenstoffatome von Paraffinkohlenwasserstoffen besitzen.

109882/1782

- 2 -

Patentanwälte Dipl.-Ing. Martin Licht, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Axel Hansmann, Dipl.-Phys. Sebastian Herrmann
8 MÜNCHEN 2, THERESIENSTRASSE 33 • Telefon: 28 12 83 • Telegramm-Adresse: Licht/München
Bayer. Vereinsbank München, Zweigst. Oskar-von-Müller-Str., Kto.-Nr. 882 473 • Postfach-Konto: München Nr. 1028 97
Oppenauer Str.: PATENTANWALT DR. REINHOLD SCHMIDT

BAD ORIGINAL

- 2 -

Primäre Amine mit einer sekundären Alkylgruppe können aus Paraffinkohlenwasserstoffen mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen hergestellt werden, indem zunächst das Paraffin mit Salpetersäure oder Stickstoffdioxid nitriert wird und das Nitroparaffin anschliessend mit Wasserstoff in der Gegenwart eines Hydrierungskatalysators reduziert wird. Bekannte Hydrierungskatalysatoren sind beispielsweise Nickel, Kupfer, Platin und Palladium. Diese werden zur Reduktion der organischen Nitroverbindungen zu den entsprechenden Aminoverbindungen verwendet. Um mit solchen Katalysatoren eine möglichst quantitative Umwandlung mit einer entsprechend hohen Produktselektivität zu erreichen, werden polare Lösungsmittelmedia, wie beispielsweise Äther, Alkohole oder Ester verwendet. Solche Lösungsmittelmedia besitzen jedoch einige Nachteile. Beispielsweise müssen zusätzliche Abtrennungs- und Wiedergewinnungsverfahren mit zusätzlichen apparativen Ausrüstungen durchgeführt werden. Dadurch wird das Gesamtverfahren verteuert. Ausserdem wirken sich polare Lösungsmittel wie beispielsweise Alkohole in nachteiliger Weise auf die Lebensdauer der Katalysatoren aus. Die Katalysatoren werden fortgesetzt in Lösung gebracht und gehen insbesondere bei kontinuierlichen Verfahren verloren. Dagegen haben die meisten herkömmlichen Hydrierungskatalysatoren vom Kupfer-, Platin- und Palladiumtyp eine reduzierte katalytische Aktivität in Kohlenwasserstoffmedia in den Fällen

109882/1782

- 3 -

BAD ORIGINAL

gezeigt, in denen Nitroparaffine in Paraffinkohlenwasserstofflösungsmittel zu den entsprechenden Aminen umgewandelt werden sollen und insbesondere bei nitrierten Rohparaffinmischungen, d.h. bei Mischungen, die 5 bis 45 % Nitroparaffine und 95 bis 50 % C_{10} - C_{25} Paraffine enthalten.

Die herkömmlichen Abtrennungs- und Wiedergewinnungsverfahren liefern Produkte mit einer Reinheit bis zu 96 %. Nichtsdestoweniger wird ein Aminerstellungsverfahren erstrebt, das Amine mit einer Reinheit von 98 % und mehr liefern kann.

Der Erfindung lag also die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Aminerstellungsverfahren mit Ausbeuten über 98 % zu schaffen.

Die Aufgabe wurde durch ein Verfahren gelöst, bei dem Paraffinkohlenwasserstoffe mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen zu Mononitroparaffinen nitriert werden, die dann zu den entsprechenden Monoaminen in Paraffinkohlenwasserstoffen reduziert werden. Durch das Verfahren nach der Erfindung können primäre Amine mit sekundären Alkylen mit einer sehr hohen Reinheit aus rohen hydrierten Nitroparaffinmischungen abgetrennt werden. Oxydierte Produkte und polyfunktionelle Nebenprodukte des Verfahrens können wiedergewonnen werden

- 4 -

und zu n-Paraffinen umgewandelt werden und zur Aminierung zurückgeleitet werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von primären Aminen mit sekundären Alkylgruppen aus einem n-Paraffin mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass

- (a) 5 bis 45 % des n-Paraffins mit einem dampfförmigen Nitrierungsmittel bei einer Temperatur von 120° bis 260°C zu Mononitroparaffin nitriert wird,
- (b) das Mononitroparaffin bei einer Temperatur von 38° bis 230°C in der Gegenwart eines C₄ bis C₂₅ Paraffinkohlenwasserstoffmediums und eines Nickelkatalysators zu einem rohen primären Amin mit einer sekundären Alkylgruppe hydriert wird,
- (c) das Rohprodukt von (b) mit 0,15 bis 6 Volumen Wasser in Volumenrohprodukt und einer anorganischen Säure behandelt wird, wodurch eine wässrige und eine organische Schicht gebildet werden und wobei die wässrige Schicht einen pH-Wert im Bereich von etwa 3,5 bis etwa 7 besitzt,

109882/1782

- 5 -

BAD ORIGINAL

- 5 -

- (d) die wässrige und die organische Schicht getrennt werden, wobei die wässrige Schicht Aminsatz, n-Paraffin, Keton und Alkohol enthält,
- (e) das n-Paraffin, das Keton und der Alkohol von der wässrigen Schicht abgetrennt werden und
- (f) die wässrige Schicht mit einer Base behandelt wird und die entstandenen Wasser- und Aminsichten abgetrennt werden.

Die bei dem Verfahren nach der Erfindung verwendeten geradkettigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe enthalten 10 bis 25 Kohlenstoffatome. Solche Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise n-Decan, n-Dodecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Octadecan, n-Eicosan, n-Pentacosan und Mischungen davon.

Typische bei dem Verfahren nach der Erfindung verwendete Paraffinkohlenwasserstoffmischungen mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen können beispielsweise durch Absorption in Molekularsieben oder anderen solchen Verfahren erhalten werden, wie beispielsweise Harnstoff- oder Lösungsmittel-entparaffinierung, wodurch n-Paraffine aus Mischungen von Isoparaffinen, Naphthenen, Aromaten und n-Paraffinen erhalten werden können.

- 6 -

109882/1782

BAD ORIGINAL

Die Nitrierung von Paraffinkohlenwasserstoffen zu sekundären Mononitroparaffinen wird in einem Flüssig-Dampfverfahren durchgeführt. Unter der Bezeichnung sekundäre Mononitroparaffine werden Verbindungen verstanden, bei denen die Nitrogruppe vorwiegend nicht an den endständigen Kohlenstoffatomen des Paraffins angeordnet ist. Die Umsetzung des flüssigen Paraffinkohlenwasserstoffs mit dem dampfförmigen Nitrierungsmittel wird bei Temperaturen im Bereich von etwa 120° bis 260°C , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 150° bis 204°C , bei atmosphärischem Druck durchgeführt. Es können jedoch auch höhere Drücke bis zu 20 Atmosphären verwendet werden. Reaktionstemperaturen über 260°C sollten vermieden werden, da die Umwandlung von Paraffin zu Mononitroparaffin beeinträchtigt wird und zu viele unerwünschte Nebenreaktionen wie beispielsweise die Bildung von Polynitroverbindungen stattfinden. Durch solche Nebenreaktionen wird das rohe Reaktionsprodukt noch stärker verunreinigt und es sind zusätzliche und kostspielige Reinigungsverfahren notwendig. Bei Temperaturen unter 120°C sind die Reaktionszeiten zu lang.

Unter den bei dem Verfahren nach der Erfindung verwendeten Nitrierungsmitteln sind Stickstoffdioxid, Salpetersäure und Distickstofftetroxyd zu erwähnen. Sowohl bei chargenmäßigen als auch bei kontinuierlichen Verfahren wird das

- 7 -

dampfförmige Nitrierungsmittel am besten durch Einblasen und Auflösung des Nitrierungsmittels im Paraffinkohlenwasserstoff der Reaktionszone eingeleitet, vorzugsweise durch Rühren unterstützt, um so grosse Zwischenflächen zwischen Dampf und Flüssigkeit zu erzeugen.

Die Menge des eingeführten Nitrierungsmittels kann recht verschieden sein und dazu dienen, die Nitrierungsrate zu kontrollieren und zu steuern. Innerhalb der oben angegebenen Temperaturgrenzen kann die zugesetzte Nitrierungsmittelmenge bei 0,05 bis 0,55 Mol je Paraffinmol pro Stunde liegen. Vorzugsweise soll die zugesetzte Nitrierungsmittelmenge möglichst genau der Menge des dampfförmigen Nitrierungsmittels entsprechen, die sich im Paraffin auflöst und reagiert, da unter diesen Bedingungen wenig oder gar kein Nitrierungsmittel nicht umgewandelt zurückbleibt. Diese bevorzugte Menge liegt bei etwa 0,1 bis 0,2 Mol des Nitrierungsmittels je Paraffinmol pro Stunde. Überschüssiges Nitrierungsmittel wird beispielsweise zusammen mit dem Reaktionsnebenprodukt Stickstoffoxyd wiedergewonnen. Das letztere wird in einem kontinuierlichen Verfahren anschliessend zu Stickstoffdioxid oder Distickstofftetroxyd oxydiert und die Nitrierungsmittelströme werden zur Wiedereinführung in die Nitrierungs-Reaktionszone zurückgeleitet.

- 8 -

109882/1782

DAD ORIGINAL

- 8 -

Nach diesem Verfahren wird die Nitrierung solange fortgesetzt, bis etwa 5 bis 50 % und vorzugsweise zwischen etwa 20 und 40 % des Paraffinkohlenwasserstoffs hauptsächlich zu dem entsprechenden Mononitroparaffin umgewandelt worden sind. Umwandlungen über 50 % sollten vermieden werden, da zu lange Nitrierungszeiten die Bildung unerwünschter Nebenprodukte fördern. Solche Nebenprodukte sind beispielsweise Polynitroverbindungen, Nitroketone und Nitroalkohole. Umwandlungen unter 5 % sind unerwünscht, da das ganze Verfahren unwirtschaftlich wird.

Die oben beschriebene Nitrierung wird chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt. Die Reaktion wird vorzugsweise so lange fortgesetzt, bis etwa 20 bis 40 % des Paraffins umgewandelt worden sind und ein nitriertes Rohprodukt mit etwa 15 bis 35 % Mononitroparaffin und von etwa 80 bis 60 % nicht reagiertes Paraffin mit geringeren Mengen an C_{10} - C_{25} Ketonen, Alkoholen, Karbonsäuren, Nitraten und polyfunktionellen Verbindungen entstehen. Die so hergestellten Mononitroparaffine können durch Destillation oder Extraktion vom Rohprodukt abgetrennt werden und anschliessend zu dem entsprechenden Amin hydriert werden, und zwar nach Verdünnung mit einem C_4 - C_{25} Paraffinkohlenwasserstoff. Vorzugsweise wird das nitrierte Rohprodukt direkt hydriert,

- 9 -

109882/1782

BAD ORIGINAL

- 9 -

wobei das nicht reagierte Paraffin das Reaktionsmedium liefert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das nitririerte Rohprodukt in einer wässrigen alkalischen Lösung, die vor der Hydrierung gewaschen wird. Es wird angenommen, dass die Gegenwart wesentlicher Karbonsäuremengen während der anschliessenden Hydrierungsreaktion für die Verminderung der Lebensdauer und der Aktivität des Katalysators verantwortlich ist und ausserdem für die unerwünschte Korrosion der Verfahrensvorrichtungen. Ganz abgesehen davon, ob solche Säuren tatsächlich allein oder in Verbindung mit anderen Materialien für die vorzeitige Desaktivierung des Katalysators verantwortlich sind, ist festgestellt worden, dass die Lebensdauer und die Aktivität des Katalysators durch alkalische Behandlung verbessert werden kann. Dazu werden beispielsweise wässrige Lösungen von Alkalien oder Erdalkalimetalloxyden, Hydrooxyden, Karbonaten oder Bikarbonaten, wie beispielsweise Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd, Kalk, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat oder Ammoniumhydroxyd verwendet. Es wurde weiterhin festgestellt, dass beim kaustischen Waschen drei Teile des Rohprodukts mit einem Teil eines 10%igen wässrigen Natriumhydroxyds sich besonders vorteilhaft für die Verlängerung der Lebens-

- 10 -

109882/1782

BAD ORIGINAL

- 10 -

dauer des Katalysators auswirkt, wobei der Katalysator oder die Strömungszeit auf das Zweieinhalbfache erhöht werden. Die anschliessende Katalysatorregeneration kann leicht durchgeführt werden und man kann im wesentlichen den gesamten Katalysator wiedergewinnen.

HYDRIERUNG

Bei dem Verfahren nach der Erfindung werden die Nitroparaffine in der Gegenwart eines ausgewählten Hydrierungskatalysators bei Temperaturen im Bereich von etwa 38° bis 230°C und vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 93° und 204°C hydriert. Es können Wasserstoffdrücke im Bereich von 10 bis 200 Atmosphären verwendet werden. Die Hydrierungsreaktion ist exothermer Natur und Temperaturen über 230°C sollten vermieden werden. Bei Temperaturen über 230°C reagieren sekundäre Alkyl- primäre Amine miteinander, wobei Ammoniak frei wird und grössere Mengen unerwünschter sekundärer Amine gebildet werden.

Um die Reaktionstemperatur in vorteilhafter Weise bei oder unter 204°C zu halten, wird die Hydrierungsreaktion in der Gegenwart eines C₄ - C₂₅ Paraffinkohlenwasserstoff durchgeführt. Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform

- 11 -

109882/1782

BAD ORIGINAL

- 11 -

des Verfahrens nach der Erfindung stellt der nicht reagierte $C_{10} - C_{25}$ Paraffinkohlenwasserstoff, der in dem nitrierten Rohmaterial vorhanden ist, das Reaktionsmedium dar. Bei einer anderen Ausführungsform können niedere Paraffine mit 4 bis 9 Kohlenstoffatomen und insbesondere Butan, Pentan, Hexan und Heptan oder Mischungen davon, die Lösungsmittel für Nitroparaffine und Amine sind, einen Teil oder das gesamte Reaktionsmedium darstellen. Im letzteren Fall können die niederen Paraffine zusammen mit dem nicht reagierten $C_{10} - C_{25}$ Paraffin in wechselnden Mengen verwendet werden und leicht von dem hydrierten Rohprodukt abgetrennt werden.

Eine hohe Selektivität und eine hohe Umwandlungsrate wird in Paraffinkohlenwasserstoffmedien erreicht, wenn eine besondere Hydrierungskatalysatorgruppe verwendet wird, insbesondere Nickelkatalysatoren. Der Katalysator kann entweder in seiner homogenen Form verwendet werden oder getragen oder imprägniert auf oder in einem Träger, wie beispielsweise Kieselguhr, Siliziumdioxid, Aluminiumdioxid, Bimsstein, Asbest, Kohlenstoff oder Silicagel. Vorzugsweise wird Kieselguhr verwendet. Ein besonders bevorzugter Katalysator ist mit Zirkonium modifiziertes Nickel. Verfahren zur Herstellung des besonders bevorzugten mit Zirkonium modifizierten Nickelkatalysators werden in der US-Patentschrift 3 235 515 beschrieben. Die Menge des als Metall

109882/1782

- 12 -

BAD ORIGINAL

- 12 -

berechneten Zirkoniums liegt im Bereich von 2 bis 10 % bezogen auf das Gewicht des Nickels und wenn Trägerkatalysatoren verwendet werden, kann das mit Zirkonium modifizierte Nickel von etwa 0,1 bis 50 % oder mehr der Mischung darstellen.

Die Mengenverhältnisse von Katalysator zu Nitroparaffin können sehr verschieden sein. Optimale Mengenverhältnisse werden durch Experimente festgestellt. Je höher das Verhältnis von Katalysator zur Nitroverbindung ist, desto schneller ist im allgemeinen die Reaktion.

Die oben beschriebene Hydrierung kann chargenweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren können geladen und unter Druck gehalten werden, Rührmittel falls erwünscht eingeführt werden. Die Reaktion wird mittels des Wasserstoffdrucks in Gang gesetzt und gesteuert. Der Verfahrenstemperaturbereich wird weiterhin dadurch kontrolliert, dass die Hydrierungsvorrichtung mit Wärmeübertragungsmittel versehen wird, beispielsweise mit innen gelegenen Kühlschlangen. Alternativ können kontinuierliche Verfahren durchgeführt werden, wenn die Paraffin-Nitroparaffinmischung durch und über den Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff geleitet wird und unter den oben angegebenen Temperatur- und Druckbedingungen, und zwar bei Raumgeschwindigkeiten

109882/1782

- 13 -

BAD ORIGINAL

- 13 -

die im Bereich von etwa 0,1 bis 10, vorzugsweise bei 0,3 bis 1,0 Flüssigkeitsvolumen je Katalysatorvolumen je Stunde liegen.

Die Hydrierung der Nitroparaffinmischungen nach dem Verfahren der Erfindung ergibt hohe Nitroparaffinamwandlungsraten und eine über 90 % liegende Selektivität in Bezug auf das entsprechende Amin.

ISOLIERUNG UND WIEDERGEWINNUNG DES AMINS

Nach der Hydrierung wird das sekundäre Alkyl- primäre Amin aus dem rohen Aminprodukt isoliert. Eine solche Abtrennung und Sammlung kann in wirksamer Weise durchgeführt werden, indem das rohe Aminprodukt zunächst mit spezifischen Mengen einer anorganischen Säure, wie beispielsweise Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure zusammen mit abgemessenen Mengen an Wasser behandelt wird. Dadurch wird das wässrige Aminsatz und die organischen Schichten gebildet und abgetrennt. Das ausgewählte Amin oder das gemischte Amin wird so in Reinheiten von mindestens 98 % gewonnen.

Bei der Durchführung der anfänglichen Abtrennung muss die Menge der Säure und des Wassers, die dem Rohaminprodukt

109882/1782

- 14 -

BAD ORIGINAL

zugemischt wird, sorgfältig gesteuert werden. Wenn das Wasser, die Säure und das Rohaminprodukt in bestimmten Mengen und in engen pH-Bereichen zusammengemischt werden, bilden sich zwei Schichten, eine organische Schicht, die sich aus primären Paraffinen, Alkoholen, Ketonen, nicht reduzierten Nitroparaffinen und polyfunktionellen Verbindungen, wie beispielsweise Nitroketonen, Nitroalkoholen und Dinitroparaffinen zusammensetzt und eine wässrige Schicht, die hauptsächlich ein Aminsalt zusammen mit Alkoholen, Ketonen, Paraffinen, sekundären Aminen und polyfunktionellen Verbindungen, wie beispielsweise Aminoalkoholen, Amino-ketonen und Diaminen enthält. Die Arbeitsgrenzen dieser Stufe fallen in ein Wasser zu Rohprodukt Volumenverhältnis von zwischen 0,15 und 6 Volumen Wasser für jedes Volumen des Rohproduktes und vorzugsweise 0,20 bis 3,0. Mengen von weniger als 0,15 Volumen Wasser haben sich als nachteilig erwiesen, weil solche Mengen das Aminsalt nicht in ausreichender Weise auflösen und ausserdem überschüssige Mengen an n-Paraffin und Nebenprodukte wie beispielsweise Ketone in die wässrige Schicht befördert werden. Grössere Mengen als 6 Volumen Wasser sind ebenfalls von Nachteil, da sich oft eine dritte Schicht bildet, die wesentliche Mengen an Aminsalt und Paraffin enthält. Ein solcher Überschuss erfordert ausserdem lange Absetzzeiten und die grossen Volumen

- 15 -

erhöhen wesentlich die Investierungskosten. Die Säurezugabe muss ebenfalls sorgfältig gesteuert werden, damit eine wässrige Schicht mit einem pH-Wert im Bereich von etwa 3,5 bis 7 und vorzugsweise in dem engeren Bereich von etwa zwischen 4 und 6 eingestellt wird. Ein zu grosser Zusatz an Säure, d.h. pH-Werte unter 3,5 sollten vermieden werden, da die Aminsalze unter diesen Bedingungen aus der wässrigen Schicht verdrängt werden und in die organische Schicht gehen. Ebenfalls sind unzureichende Säuremengen von Nachteil, d.h. pH-Werte über 7, da wesentliche Aminmengen nicht in Aminsalze umgewandelt werden und diese nicht umgewandelten Amine anschliessend in der organischen Schicht in Lösung gehen. Folglich werden von etwa 1 bis 1,6 Mol Säure, beispielsweise Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure je Mol Amin verwendet. Vorzugsweise werden 1 bis 1,3 Mol Säure zugesetzt. Bezogen auf die verwendete anorganische Säure werden bestimmte Wasser zu Rohvolumenverhältnisse innerhalb des oben angegebenen Bereiches verwendet. Beispielsweise werden bei der Verwendung einer monobasischen Säure, beispielsweise Salzsäure oder Salpetersäure, Wassermengen im Bereich von etwa 1,0 bis 5 Volumen je Rohproduktvolumen und vorzugsweise zwischen 1,3 und 3 Volumen benutzt. Wird eine polybasische Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet, dann nimmt man Wassermengen im Bereich von etwa 0,15 bis 1,0 Volumen je Rohprodukt-

109882/1782

- 16 -

ORIGINAL

- 16 -

volumen und vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,5 Volumen.

Zusätzlich zu dem Aminsatz enthält die so gebildete wässrige Schicht annähernd 25 % Paraffin auf wasserfreier Basis zusammen mit Ketonen und Alkoholen. Obgleich diese Paraffinmenge ⁱⁿ der oben erwähnten wässrigen Schicht annehmbar ist, kann der Prozentsatz reduziert werden, indem das hydrierte und nitrierte Rohprodukt mit Wasser und Säure vermischt wird und die wässrigen und organischen Schichten bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis etwa 120°C und von vorzugsweise zwischen 10°C und 93°C und atmosphärischem Druck oder höheren Drücken getrennt werden. Durch Erhöhung der Säure-Wasserbehandlungstemperatur wird die Löslichkeit der Nichtaminsalzkomponenten in der wässrigen Schicht erniedrigt. In den Fällen, in denen Amine mit höheren Molekulargewichten gesammelt werden sollen, d.h. Amine mit Kohlenstoffkettenlängen von 14 bis 25 Kohlenstoffatomen, wird die Tendenz zur Bildung von wässrigen Emulsionen reduziert, wenn Temperaturen von 38°C oder höher verwendet werden. Schliesslich begünstigen höhere Temperaturen die Löslichkeit des Aminsatzes in der wässrigen Schicht.

Nach der Wassersäurebehandlung und nach Trennung von der organischen Schicht wird die wässrige Aminsatzphase vorzugs-

109882/1782

- 17 -

BAD ORIGINAL

- 17 -

weise mit einem geeigneten flüssigen Kohlenwasserstoff in Kontakt gebracht, und zwar unter Bedingungen, unter denen zurückgebliebene Paraffine, Ketone, Alkohole und einige polyfunktionelle Verbindungen selektiv entfernt werden können. Bei diesen Verfahrensstufen wird die wässrige Aminsalsphase bei einer Temperatur im Bereich von etwa 10 bis 100°C und bei einem Druck von einer Atmosphäre oder höher mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen in Kontakt gebracht, um alle oder fast alle Nichtaminsalzkomponenten in der wässrigen Phase zu extrahieren. Dazu verwendbare flüssige Kohlenwasserstoffe sind aliphatische Verbindungen, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Octan und Isooctan oder Olefine, wie beispielsweise Buten und Octen oder cycloaliphatische Verbindungen, wie beispielsweise Cyclohexan oder aromatische Verbindungen, wie beispielsweise Benzol, Toluol und Xylol. Als besonders vorteilhaft hat sich Pentan erwiesen, das in wirksamer Weise und selektiv die restlichen Paraffine, Ketone und Alkohole und polyfunktionelle Verbindungen extrahiert, die keine Aminfunktion aus der wässrigen Phase enthalten.

Anstelle der Behandlung der wässrigen Aminsalsphase mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff kann eine Dampfdestillation durchgeführt werden, um die Nichtaminsalzkomponenten zu ent-

109882/1782

- 18 -

BAD ORIGINAL

- 18 -

fernen. Solche Nichtaminsalzkomponenten werden in wirksamer Weise bei Temperaturen im Bereich von etwa 100°C bis etwa 177°C unter Drücken im Bereich von atmosphärischem Druck bis etwa 115 kg/cm² (120 p.s.i.g.) durchgeführt.

Mit der Kohlenwasserstoffextraktionstechnik kann entweder kontinuierlich, chargenweise oder chargenweise kontinuierlich zusammenwirkend oder im Gegenstromverfahren gearbeitet werden. Die genaue Arbeitsweise ist nicht kritisch, vorausgesetzt, dass das wässrige Aminsals mit dem flüssigen Kohlenwasserstoff in einen engen Kontakt gebracht wird. Die Menge des verwendeten Kohlenwasserstoffs kann ebenfalls variieren. Sie ist eine Funktion der Anzahl der Verfahrensstufen und der erforderlichen endgültigen Reinheit des Amins. Die verwendeten Gleichstrom- oder Gegenstromextraktionstechniken bestimmen in ähnlicher Weise die verwendete Menge. Beispielsweise werden ^{bei} Gleichstrom-Chargenverfahren annähernd 0,5 Volumen flüssiger Kohlenstoffe und vorzugsweise etwa 1 bis 2 Volumen zu 1 Volumen wässriger Aminsallösung verwendet. In einem chargenweise-kontinuierlichen System, bei dem der flüssige Kohlenwasserstoff kontinuierlich aus dem Extrakt abgestreift wird, um rezykliert zu werden, wird bedeutend weniger Lösungsmittel benötigt.

Nach Entfernung des zurückbleibenden Paraffins und der Ketone, Alkohole und einiger polyfunktioneller Verbindungen,

109882/1782

BAD ORIGINAL

- 19 -

- 19 -

die keine Aminfunktion enthalten, wird die entstandene wässrige Schicht mit wenigstens einer ~~st~~öchiometrischen Menge einer Base behandelt und im allgemeinen mit 1 bis 2 Mol einer Base, wenn eine monobasische Säure, wie beispielsweise Salzsäure oder Salpetersäure verwendet wird und etwa 2 bis 3 Mol einer Base, wenn eine polybasische Säure, wie beispielsweise Schwefelsäure oder Phosphorsäure verwendet wird. Geeignete Basen sind beispielsweise anorganische Basen wie Natrium- oder Kaliumhydroxyd, Ammoniak oder Kalk, alkalische Erdmetalloxyde oder Hydroxyde, Karbonate oder saure Karbonate, wie Natriumkarbonat oder Natriumbikarbonat. Dadurch wird das Amin von der wässrigen Schicht abgetrennt (springing). Das Amin wird durch Phasenseparation gewonnen, wobei eine wässrige Schicht zurückbleibt, die Alkali, Erdalkali oder Ammoniumsalz enthält und davon befreit werden kann, falls erwünscht.

Die so abgetrennte Aminschrift enthält annähernd von 50 bis 90 % Amin, der Rest besteht aus Wasser oder einer wasserflüssigen Kohlenwasserstoffmischung. Das Aminprodukt wird nach Entfernung von Wasser und flüssigem Kohlenwasserstoff durch Entspannungsdestillation erhalten. Höhere Reinheiten im Bereich von 99,5 % können durch Vakuumdestillation des Aminproduktes erreicht werden.

- 20 -

109882/1782

BAD ORIGINAL

- 20 -

Die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellten Amine hoher Reinheit werden beispielsweise als Antibackmittel, Biocide, Textilbehandlungsmittel, Gewebeerweichungsmittel, Farbzusätze, Brennstoffzusätze, Schmiermittelzusätze, Oberflächenmittel und Katalysatoren verwendet.

Das Verfahren nach der Erfindung wird anhand der beiliegenden Zeichnung im einzelnen erläutert. Eine n-Paraffineinspeisungscharge, die beispielsweise aus einer Mischung von C_{10} - C_{14} n-Paraffine besteht, wird in den Nitrierungsreaktor 10 durch die Leitung 12 eingeführt, um darin mit einem verdampften Nitrierungsmittel, wie beispielsweise Stickstoffdioxid in Kontakt gebracht. Das Stickstoffdioxid wird dem unteren Teil des Reaktors durch die Leitung 14 zugeführt. Eine gründliche Mischung des flüssigen Paraffins und des dampfförmigen Nitrierungsmittels kann durch Rührvorrichtungen gefördert werden. Die durch die Leitungen 12 und 14 durchgehenden Ströme können erhitzt werden oder der Reaktor 10 kann Heizelemente enthalten. Dadurch wird das Paraffin bei einem Temperaturbereich von etwa 120 bis 260°C und vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 150 und 200°C nitriert. In den Leitungen 12 und 14 befinden sich Vorrichtungen für die Einführung von n-Paraffin und das Nitrierungsmittel wird durch die Leitungen 16 und 18 zurückgeleitet.

109882/1782

- 21 -

BAD ORIGINAL

- 21 -

Nitriertes Paraffin im Rohzustand wird durch die Leitung 2C abgeleitet und die Abgase verlassen den Reaktor 10 durch die Leitung 22. Die Abgase, die aus n-Paraffinmischungen, Nitrierungsmittel, Stickoxyd, Stickstoff, Kohlendioxyd und Wasser bestehen, gehen durch den Kühlseparator 24. Das Paraffin kondensiert zusammen mit etwas Wasser und gelöstem CO_2 und wird durch die Leitung 26 in die Dekantiervorrichtung 28 abgezogen. Wasser und etwas aufgelöstes CO_2 wird durch die Leitung 30 abgetrennt und das n-Paraffin durch die Leitung 16 zu dem Reaktor 10 zurückgeleitet.

Die obere Füllung (overhead) vom Kühlseparator 24 wird durch die Leitung 34 der Oxydationsvorrichtung 32 zugeführt. Die Oxydationsvorrichtung 32 wird mit einem Oxydationsmittel wie beispielsweise Luft, Sauerstoff oder einem Sauerstoff enthaltenden Material wie beispielsweise Salpetersäure, durch die Leitung 36 versehen, um das Stickoxyd in Stickstoffdioxyd umzuwandeln. Die Oxydation wird bei einer Temperatur von etwa 27 bis 38°C durchgeführt. Das rekonstituierte Nitrierungsmittel wird weiterhin auf etwa - 7°C abgekühlt und durch die Leitung 18 zum Reaktor 10 zurückgeleitet. Das Oxydationsmittelabgas, das sich aus Kohlendioxyd, Stickstoff, Sauerstoff und aus Spuren von Stickstoffdioxyd und Stickoxyd zusammensetzt, wird durch die Leitung 38 abgeleitet, alkalisch gewaschen und falls er-

- 22 -

109882/1782

ORIGINAL

- 22 -

wünscht anschliessend entlüftet. Nach der Kondensation des Paraffins und des Wassers kann die obere Füllung (overhead) in Leitung 34 fakultativ im Gegenstromverfahren durch eine 50 bis 100 %ige und vorzugsweise 60 %ige Salpetersäure in einem hier nicht dargestellten Reaktor geführt werden, der bei etwa 96 kg/cm^2 und 120°C gehalten wird. Die Gase, die Stickstoffdioxyd, Wasser, Stickstoff und Kohlendioxyd enthalten, werden durch eine Kondensationsvorrichtung geleitet, in der Wasser und Salpetersäure aus dem Strom entfernt werden. Ein Teil des an Stickstoffdioxyd reichen Stromes wird durch eine Kühlzone umgeleitet, in der Stickstoffdioxyd kondensiert wird und zu dem zirkulierenden Stickstoffdioxydstrom zurückgeleitet wird. Die gasförmigen Produkte, die Stickstoff und Kohlenstoffdioxyd enthalten, werden entlüftet. Der an Stickstoffdioxydreiche Strom wird dann zu dem Nitrierungsreaktor durch die Leitung 18 zurückgeleitet.

Das nitrierte Paraffin aus dem Reaktor 10, das durch die Leitung 20 abgeleitet wird, enthält n-Paraffin, Nitroparaffin, oxydierte Produkte und polyfunktionelle Verbindungen. In dem nitrierten Paraffin als auch in den oxydierten Produkten sind Karbonsäuren enthalten, die vorzugsweise durch kaustisches Waschen mit Alkalioxyden, Erdalkalioxyden, Hydroxyden, Karbonaten, Dikarbonaten oder Ammoniumhydroxyd vor der Hydrierung entfernt werden.

109882/1782

- 23 -

- 23 -

Wässrige Alkalien werden in die Leitung 20 durch die Leitung 40 eingeleitet und beide in die Mischvorrichtung 42 eingeführt und dann durch die Leitung 46 in die Dekantiervorrichtung 44. Das nitrierte Paraffin im Rohzustand wird durch die Leitung 48 entfernt und die Alkalien durch die Leitung 50 von der Dekantiervorrichtung separiert. Ein Teil der Alkalien wird zur Leitung 40 durch die Leitung 52 rezirkuliert und der Rest durch die Leitung 54 entfernt. Durch die Leitung 56 wird Wasser in die Leitung 48 eingeführt und beide in die Leitungsmischvorrichtung 58 geleitet und von dort aus durch die Leitung 62 in die Dekantiervorrichtung 60. Das gewaschene rohe nitrierte Paraffin in der Dekantiervorrichtung 60 wird durch die Leitung 64 entfernt und das Wasser durch die Leitung 66 separiert, wobei ein Teil durch die Leitung 70 zu der Leitung 56 zurückgeleitet wird und der Rest durch die Leitung 68 entfernt wird.

- 24 -

109882/1782

Das rohe nitrierte Paraffin in Leitung 64 wird in den Hydrierungsreaktor 72 eingeleitet, der den Hydrierungskatalysator enthält und Wasserstoff oder Wasserstoff enthaltendes Material wird durch die Leitung 74 eingeführt und abwärts durch den Reaktor 72 geleitet. Die Kühlung wird mittels Kühlschlangen 76 in dem Bett durchgeführt.

Das durch die Leitung 78 herausgehende rohe hydrierte Produkt enthält Wasserstoff, n-Paraffin, Sekundär-Primäramin und geringere Mengen an Di-(Sekundäralkyl)aminen, Alkohole, Ketone, polyfunktionelle Verbindungen, Nitroparaffin und Wasser. Es wird dann in den Separator 80 eingeleitet. Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan, die leichte Paraffine darstellen, die als Verunreinigungen vorhanden sein können und durch die Leitung 74 in die Wasserstoffcharge eingeleitet werden, werden durch die Leitung 82 entfernt. Das flüssige Produkt, das n-Paraffin, Sekundäralkyl-Primäramine und geringere Mengen an Di-(Sekundäralkyl)aminen, Alkohole, Ketone, polyfunktionelle Verbindungen und Nitroparaffin enthält, wird durch die Leitung 84 weggeleitet und in die Dekantiervorrichtung 86 eingeführt. In dieser wird Wasser durch die Leitung 88 separiert. Das rohe Aminprodukt wird aus der Dekantiervorrichtung durch die Leitung 90 entfernt, um das Amin zu isolieren und zu sammeln.

109882/1782

Anorganische Säure und Wasser werden durch die Leitung 102 in die Leitung 90 eingeführt, die das rohe Aminprodukt transportiert. Beide werden dann in die Mischleitung 104 und durch die Leitung 106 in die Dekantiervorrichtung 108 geleitet. Die Kohlenwasserstoffschicht in der Dekantiervorrichtung 108 wird durch die Leitung 110 durch die Mischleitung 112 und durch die Leitung 116 in die Dekantiervorrichtung 114 entfernt. Wasser wird durch die Leitung 118 in die Leitung 110 eingeführt und Wasser wird von der Dekantiervorrichtung 114 separiert und durch die Leitung 120 zu der Leitung 110 zurückgeführt, wobei davon ein Teil des zurückgeführten Wassers durch die Leitung 122 verworfen wird. Das wiedergewonnene n-Paraffin wird durch die Leitung 124 zu der Leitung 100 zur weiteren Reinigung entfernt.

Die wässrige Aminsalzlösung wird von der Dekantiervorrichtung 108 durch die Leitung 126 entfernt und in den Oberteil der Extraktiervorrichtung 128 geleitet. Flüssiger Kohlenwasserstoff wird in den Unterteil des Gefäßes 128 durch die Leitung 130 eingeleitet und nach Umsetzung mit der Aminsalzlösung wird der flüssige Kohlenwasserstoff von dem Oberteil der Extraktiervorrichtung 128 durch die Leitung 132, durch eine Mischleitung 134 und durch die Leitung 138 in die Dekantiervorrichtung 136 abgezogen. Durch die Leitung 140 wird Wasser in die Leitung 132 eingeführt und Wasser wird durch die Leitung 142 von der Dekantiervorrichtung 136 separiert und zu der Leitung 132 zurück-

109882/1782

geführt, von der ein Teil des zurückgeführten Wassers durch die Leitung 144 verworfen wird. Das wiedergewonnene flüssige Kohlenwasserstoffextrakt wird durch die Leitung 146 entfernt und in die Paraffinfraktioniervorrichtung 148 eingeleitet. Das Oberteil-destillat (overhead distillate), das den flüssigen Kohlenwasserstoff enthält, wird durch die Leitung 150, durch den Kondensator 152 und durch die Leitung 130 zu der Extraktier-
vorrichtung 128 zurückgeführt. Die Bodenteile der Fraktionier-
vorrichtung 148 werden durch die Leitung 100 zur weiteren
Reinigung entfernt.

Die Bodenteile (Sumpf) der Fraktioniervorrichtung 148 werden zusammen mit der n-Paraffinschicht, die durch die Leitung 124 erhalten wird, durch die Leitung 100 in die abwärtsfliessende Hydriervorrichtung 160 eingeführt, in die Wasserstoff oder ein Wasserstoff enthaltendes Gas durch die Leitung 162 eingeführt wird. Das Rohprodukt in Leitung 100 enthält zusätzlich zu dem n-Paraffin Alkohol, Keton, Nitro-paraffin und solche polyfunktionellen Verbindungen wie beispielsweise Nitroketon, Nitroalkohol und Dinitroparaffin. Die Hydrogenolyse der oxydierten und nitrierten Nebenprodukte zu n-Paraffin nach einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung wird bei Temperaturen im Bereich von 230 bis 315° C unter Wasserstoffdrucken von 192 kg/cm² bis 3840 kg/cm² (200 - 4000 p.s.i.g.) und bei einer stündlichen

109882/1782

Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 0.1 bis 20 Volumenflüssigkeit je Volumenkatalysator je Stunde durchgeführt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der Erfindung wird ein Temperaturbereich von 274 bis 302°C, Wasserstoffdrucke von 384 bis 576 kg/cm² und Raumgeschwindigkeiten von 2 bis 5 v/v/je Stunde verwendet. Temperaturen unter 232° C geben keine ausreichende Hydrogenolyse und Temperaturen über 316° C verursachen eine Isomerisierung und Krackung der Kohlenwasserstoffe. Die Hydrogenolyse kann im allgemeinen in der Gegenwart bekannter und herkömmlicher Wasserstoffkatalysatoren wie beispielsweise Nickel, Kobalt, Platin, Palladium und Rhodium durchgeführt werden.

Das gesamte flüssige und gasförmige Produkt wird aus der Hydriervorrichtung 160 entfernt und durch die Leitung 164 zu dem Dampf-Flüssigkeitsseparator 166 geleitet. Die Gase aus dem Oberteil des Separators 166 werden durch die Leitung 280 entfernt. Das flüssige Produkt, das Paraffin, Wasser und Ammoniak enthält, wird aus dem Separator 160 durch die Leitung 168 zu der Dekantiervorrichtung 170 entfernt, wo wässriges Ammoniak durch die Leitung 172 separiert wird. Gereinigtes n-Paraffin wird aus der Dekantiervorrichtung 170 durch die Leitungen 174, 16 und 12 zu dem Hydrierungsreaktor 10 zurückgeführt.

Bei einer anderen hier nicht dargestellten Ausführungsform der Erfindung wird das Rohprodukt in Leitung 100 mit Schwefelsäure behandelt, wobei Ketone, Alkohole, oxidierte Produkte, polyfunktionelle Produkte und nichtparaffinische Produkte aus den zurückgeführten Paraffinstrom separiert werden. Durch diese Methode werden 100 Teile des Rohprodukts mit von 0,35 bis 2,0 Teile einer 93 bis 98 %igen Schwefelsäure vermischt und die Mischung wird anschliessend in eine verbrauchte Säureschicht und eine Paraffinschicht aufgetrennt. Ein Teil der verbrauchten Säure wird aus praktischen Gründen rezitiert in einer kontinuierlichen Rohbehandlung mit Aufbereitungssäure vermischt. Die Paraffinschicht wird nach Waschen mit Wasser und nach Dekantierung zur Entfernung der ausgezogenen Säure durch die Leitungen 174, 16 und 12 zu dem Nitrierungsreaktor 10 zurückgeleitet.

Die mit flüssigem Kohlenwasserstoff extrahierte wässrige Aminsatzlösung wird durch die Leitung 180 aus der Extraktiervorrichtung 128 entfernt, mit wässrigen Alkalien, die durch die Leitung 184 eingeführt werden, in Kontakt gebracht und beide in die Mischleitung 182 eingeführt. Von dort aus wird die Mischung durch die Leitung 186 zu der Dekantiervorrichtung 188 geführt, wo die wässrige Schicht separiert wird und durch die Leitung 190 entfernt wird. Das rohe Amin wird durch die Leitung 192 aus der Dekantiervorrichtung 188 gewonnen und in die atmosphärische Entspannungsdestillationskolonne 194 ein-

geleitet, aus der gelöster flüssiger Kohlenwasserstoff durch die Leitung 196 verdampft wird und nach Durchgang durch die Kondensiervorrichtung 200 durch die Leitung 198 in das flüssige Kohlenwasserstoffextraktionssystem zurückgeleitet wird, wo es in die Leitung 150 eingeleitet wird. Das von flüssigem Kohlenwasserstoff befreite Amin wird durch die Leitung 202 aus dem Bodenteil der Säule 194 entfernt und in die Vakuum-Entspannungsdestillationssäule 204 eingeleitet, von woher Restspuren von flüssigen Kohlenwasserstoffen Wasser "overhead" durch die Leitung 206 entfernt werden. Nach Kondensation durch die Kühlvorrichtung 208 wird zu dem rohen Aminprodukt in Leitung 192 durch Leitung 210, der Dekantiervorrichtung 212 und Leitung 214 wieder rückeingeführt, wobei Wasser aus der Dekantiervorrichtung 212 durch die Leitung 216 abgetrennt wird. Alternativ kann (hier nicht dargestellt) "overhead" von Säule 204 direkt in die Leitung 126 durch die Leitung 206 und Kühlvorrichtung 208 eingeführt werden. Die Aminbodenteile aus der Entspannungssäule 204 werden durch die Leitung 218 entfernt und in die Vakuum-Fraktioniersäule 220 zur endgültigen Reinigung des Aminprodukts eingeführt. Das Aminprodukt passiert "overhead" durch die Leitung 222, dann durch die Kondensiervorrichtung 224 und von dort zu den Aminaufbewahrungsgefäßen. Die Verunreinigungen wie beispielsweise Di(Sekundäralkyl)amin und polyfunktionelle Verbindungen werden am Bodenteil der Säule 220 durch die Leitung 226 entfernt und evt. in die Leitung 100 zur oben beschriebenen Reinigung eingeführt.

BEISPIEL 1

Ein kontinuierliches Paraffinaminierungssystem, bei dem eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrens und der Vorrichtung nach der Erfindung, wie sie in der beiliegenden Zeichnung dargestellt werden, verwendet wurden, diente zur Aminierung einer normalen C_{10} - C_{15} Paraffinkohlenwasserstoffmischung, die folgende Kohlenstoffkettenlängenverteilung in Gewichtsprozenten besass:

C_{10} , 8,5, C_{11} , 30,8, C_{12} , 29,2, C_{13} , 25,3, C_{14} , 6,1 und C_{15} 0,1.

Der Paraffinkohlenwasserstoff wird kontinuierlich in einer Menge von 2800 kg je Stunde in einen Nitrierungsreaktor eingespeist zusammen mit 394 kg je Stunde Stickstoffdioxid. Die Nitrierung wird unter atmosphärischem Druck bei 166°C durchgeführt. Aus Paraffin, Stickstoffdioxid, Stickoxyd, Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser bestehende Abgase werden aus dem oberen Teil des Reaktors abgezogen, teilweise kondensiert und das Paraffin in den Reaktor zurückgeleitet. Das übriggbleibende Gas aus dem Oberteil (overhead gas) wird mit Sauerstoff bei einer Temperatur von $26,7^{\circ}\text{C}$ oxidiert, wobei das Stickoxyd in Stickstoffdioxid und/oder Distickstofftetroxyd umgewandelt wird. Die oxidierten Gase werden auf eine Temperatur von $-6,7^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und das verflüssigte Nitrierungsmittel zur Wiedereinführung in den Reaktor zurückgeleitet. Nichtkondensier

bare Gase einschliesslich Stickstoff, Kohlendioxid und Sauerstoff werden entlüftet.

Das rohe nitrierte Paraffin, das 60 % n-Paraffin, 27,3 % Nitroparaffin und 12,7 % oxidiertes Paraffin und polyfunktionelle Verbindungen enthält, wird kontinuierlich alkalisch mit gleichen Gewichtsmengen eines 10%igen wässrigen Natriumhydroxids und Wasser gewaschen. Die wässrige und die organische Schicht werden getrennt. Das mit Alkalien gewaschene rohe nitrierte Paraffin wird dann zur Hydrierung weggeleitet.

Die rohe nitrierte Paraffinmischung wird dann in einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 0,4 Volumen Flüssigkeit je Volumenkatalysator je Stunde in einen Hydrierungsreaktor eingespeist. Der Hydrierungsreaktor enthält einen Katalysator, der aus einem mit Zirkonium modifizierten Nickel auf Kieselguhr besteht. In dem Hydrierungsreaktor wird die nitrierte Paraffinmischung bei 182°C unter einem reformierten Wasserstoffdruck von 384 kg/cm² behandelt. Das Gas besteht aus annähernd 25,8 % Wasserstoff, 33,6 % Methan, 19,4 % Äthan und 21, 2 % Propan. Nach der Hydrierung, bei der im wesentlichen das gesamte Nitroparaffin zu Amin reduziert wird, werden Wasserstoff und die niederen C₁ - C₃- Kohlenwasserstoffe als Gase entfernt und das Wasser vom Rohprodukt dekantiert. 2634 kg je Stunde des rohhydrierten Produkts, das aus 65,8 % Paraffin, 33,7 % Amin und 10,5 % oxidierten und polyfunktionellen

Verbindungen besteht, wird mit 399 kg Salzsäure je Stunde von 20° Be angesäuert und anschliessend mit 5212 kg Wasser je Stunde behandelt. Anschliessend wird in eine wässrige und in eine organische Schicht getrennt. Die organische Schicht, die sich aus 85 % und 15 % oxydierten und polyfunktionellen Verbindungen zusammensetzt, wird mit Wasser gewaschen und zur Hydrierung und Reinigung zurückgeleitet.

Je Stunde werden 6407 kg der abgetrennten wässrigen Schicht, die 11,7 % Aminhydrochlorid, 73,4 % Wasser und 14,9 Paraffin enthält, im Gegenstromverfahren je Stunde mit 881 kg Pentan in einem Extraktor in Kontakt gebracht. Dabei wird im wesentlichen das gesamte Paraffin extrahiert und "overhead" in das Pentan gebracht. Dieses Pentan wird anschliessend mit Wasser gewaschen, das Wasser dekantiert und das Pentan fraktioniert und in den Extraktor zurückgeleitet. Die sich im unteren Teil des Reaktionsgefässes befindenden Verbindungen (the bottoms), die sich aus Paraffine, oxydierten und polyfunktionellen Verbindungen zusammensetzen, werden zur Hydrierung und Reinigung zurückgeleitet.

Je Stunde werden 6513 kg der extrahierten wässrigen Schicht je Stunde mit 278,4 kg einer 50 %igen wässrigen Natriumhydroxydlösung neutralisiert. Die dabei entstandene wässrige Phase wird dekantiert. Die organische Schicht, die sich aus 69,3 % Amin,

BAD ORIGINAL

109882/1782

0,4 % Paraffin und 30,3 % Pentan zusammensetzt, wird zunächst unter atmosphärischem Druck entspannt, um "overhead" einen grösseren Teil des Pentans zu entfernen und dann vakuum-entspannungsdestilliert, um das restliche Pentan zusammen mit geringeren Mengen Amin zu entfernen. Anschliessend wird im Vakuum fraktioniert und zwar bei einer Temperatur von 177°C im Unterteil des Reaktionsgefässes (bottom's temperature) und bei 20 mm Quecksilberdruck. Dabei wird das Aminprodukt gewonnen, das sich aus 99,5 % Amin und 0,5 % Paraffin zusammensetzt. Das im Oberteil des Reaktionsgefässes befindliche Pentan wird zum Extraktor zurückgeleitet und die aus den Pentanfraktionen kondensierten Amine zu der atmosphärischen Entspannungsdestillationseinheit zurückgeleitet.

Das Paraffin, die oxydierten und die polyfunktionellen Verbindungen, die als organische Schichten gewonnen werden, werden nach der Säurebehandlung und nach der Extraktion mit Pentan zusammengegeben und bestehen hauptsächlich aus 86 % Paraffin, 6 % oxydierte Verbindungen und 8 % polyfunktionelle Verbindungen. Diese rohe organische Schicht wird in eine Hydrierungsvorrichtung mit Abwärtsstrom eingeleitet, die einen Katalysator aus 60 % Nickel auf Kieselguhr enthält. Die rohe organische Schicht wird in einer Menge von 2012 kg je Stunde in die Hydriervorrichtung hineingegeben zusammen mit

43,8 kg Reformierwasserstoff je Stunde. Diese Mischung war schon im vorhergehenden Text angegeben. Die Hydrogenolyse der oxydierten und nitrierten Nebenprodukte zu normalen Paraffinen wird bei einer Temperatur von 288°C , und einem Druck von 384 kg/cm^2 und einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 3 Volumenflüssigkeit je Katalysatorvolumen je Stunde durchgeführt. Nach der Hydrogenolyse werden die flüssigen und gasförmigen Produkte getrennt. Die gasförmigen Produkte enthalten Wasserstoff, Methan, Äthan und Propan. Wasser und Ammoniak aus dem flüssigen Teil werden von der leichten Paraffinschicht dekantiert und das Paraffin zur Nitrierung zurückgeleitet.

BEISPIEL II

77,1 kg n-Paraffin, das eine Kohlenstoffkettenlängenverteilung wie in Beispiel 1 angegeben besass, wurde in einen 190 l Reaktionsbehälter gegeben. Das Reaktionsgefäß war mit einer Kondensiervorrichtung ausgerüstet, die bei 27 bis 38°C gehalten wurde. Dieses kondensierte^{das}/verflüchtigte Kohlenwasserstoffkondensat zu einem Separator, in dem die Kohlenwasserstoffschicht abgezogen wurde und zu dem Reaktionsgefäß zurückgeleitet wurde. Unter Rühren und unter einer Stickstoffatmosphäre wurde das Reaktionsgefäß auf 166°C erhitzt. 11,3 kg Stickstoffdioxid wurden durch einen Sprinkler

109882/1782

in einer Menge von 2,27 kg je Stunde durchgeleitet. Anschliessend wurde das Reaktionsgefäss auf 66°C abgekühlt und 11,9 kg einer wässrigen Lösung, die 5 % Natriumbicarbonat enthält, dem Reaktionsgefäss zugesetzt. Man rührte die Mischung 1/4 Stunde, liess eine halbe Stunde absitzen und die wässrige Schicht wurde vom Bodenteil des Reaktionsgefässes abgezogen. Das rohe nitrierte Produkt in dem Reaktionsgefäss wurde mit 9,07 kg Wasser unter Rühren eine 1/4 Stunde lang gewaschen. Man liess eine halbe Stunde absitzen und trennte ab. Das gewaschene rohe nitrierte Produkt im Reaktionsgefäss wurde filtriert. Man erhielt 79,8 kg eines rohen nitrierten Produkts, das nach Analyse folgende Zusammensetzung ergab: 27,2 Gewichtsprozent Nitroparaffin, 63,6 Gewichtsprozent Paraffin, 4,2 Gewichtsprozent oxidierte Verbindungen und 4,7 Gewichtsprozent polyfunktionelle Verbindungen.

59,0 kg des obigen roh nitrierten Produkts wurden in einen Hydrierungsreaktor gegeben, der im Gleichstrom-Abwärtsstrom arbeitete und bei 480 kg/cm² und 150° C gehalten wurde. Die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit wurde bei 0,675 Volumenflüssigkeit/Volumenkatalysator/ je Stunde und die Wasserstoffraumgeschwindigkeit bei 0,136 m³/je Stunde/je Liter des flüssigen Einspeisematerials gehalten. Der Katalysator bestand aus einem 50 gewichtsprozentigen Nickel, das von Kieselguhr getragen wurde und mit 2 Gewichtsprozent Zirkonium aktiviert war.

109882/1782

Es wurde eine Gesamtmenge von 55,8 kg des rohen hydrierten Produktes erhalten, das eine Gesamtbasenzahl von 94 besass.

13,4 kg des rohen hydrierten Produktes wurden zusammen mit 14.932 ml einer 1,5 normalen Salzsäure in einen 76 l Glas-kessel gegeben und eine Stunde lang gerührt. Der pH-Wert der wässrigen Lösung lag bei etwa 5. Dann wurden zusätzlich 18,9 kg Wasser zugesetzt und die Mischung eine weitere Stunde gerührt. Man liess die Mischung dann weitere drei Stunden absitzen, wobei sich zwei Schichten trennten. Die organische Phase war 8,94 kg und die wässrige Phase 38,6 kg schwer. Die wässrige Phase enthielt 78,2 Gewichtsprozent Aminhydrochlorid (berechnet als Amin) und 21,8 Gewichtsprozent Paraffin (bezogen auf eine säure- und wasserfreie Basis).

Die wässrige Schicht wurde zusammen mit 25 kg Pentan in einen Kessel gegeben. Man rührte die Mischung 1 Stunde lang und liess dann weitere 2 Stunden absitzen. Die Schichten wurden getrennt und ergaben 20,8 kg einer organischen Phase und 37,2 kg einer wässrigen Phase. Die wässrige Schicht enthielt 93,8 Gewichtsprozent Aminhydrochlorid (berechnet als Amin) und 6,2 Gewichtsprozent Paraffin (auf einer säure- und wasser- und pentanfreien Basis). Die wässrige Phase wurde wieder in einen 76 l Kessel eingespeist zusammen mit 23,2 kg Pentan, eine Stunde lang gerührt und zwei Stunden

109882/1782

lang stehengelassen. Die Schichten wurden dann getrennt und man erhielt 22,7 kg einer organischen Phase und 37,2 kg einer wässrigen Phase. Die wässrige Schicht wurde zusammen mit 2,54 kg eines 30 %igen wässrigen Natriumhydroxyds in einen 76 l Kessel eingespeist, eine halbe Stunde gerührt und 4 Stunden stehengelassen. Die Schichten wurden getrennt und ergaben 4,76 kg einer organischen Phase und 34,2 kg einer wässrigen Phase. Die organische Phase bestand annähernd aus 50 Gewichtsprozenten Amin und 50 Gewichtsprozenten Pentan.

4,54 kg der organischen Phase wurden auf eine Charge geladen, die noch eine mit 0,84 mm grossen Raschig-Ringen gepackte 25,4 cm Säule besass und Pentan wurde bei atmosphärischem Druck bis auf eine Kopftemperatur (head temperature) von 95°C und einer Topftemperatur (pot Temperature) von 122°C abgestreift. Das Gewicht des oben abgenommenen Pentans betrug 2,36 kg. Der Topf bzw. der Tiegel wurde auf 50°C abgekühlt und auf 20 Torr evakuiert. Die Temperatur wurde wiederum erhöht und ein Vorlauf von 56 ccm gesammelt. Eine Gesamtmenge von 1,63 kg Aminprodukt wurde bis zu einer Kopftemperatur (head temperature) von 150°C und einer Topftemperatur (pot temperature) von 200°C gesammelt. 0,313 kg Bodenmaterial wurde gewonnen. Die destillierten primären Amine ergaben folgende Analyse:

109882/1782

<u>Bestandteile</u>	<u>Gewichts-%</u>
n-Paraffine	0,5
Aminodecane	8,4
Aminoundecane	32,0
Aminododecane	30,0
Aminotridecane	25,0
Aminotetradecane	3,9

Elementaranalyse

% C	76,5
% H	15,0
% N	7,8
% basischer Stickstoff	7,7

Physikalische Eigenschaften

Molekulargewicht	187
Refraktionsindex n_D^{25}	1,4389
Dichte 20°C	0,7984
Flammpunkt °C	110
Brennpunkt °C	113
Gefrierpunkt °C	- 52,9
Fliesspunkt °C	- 54,1
Trübungspunkt °C	- 51,1
Farbe	1
ASTM	0,5

109882/1782

- 39 -

Die nach jeder Pentanwaschung abgetrennten organischen Schichten wurden in eine Destillationsanlage eingespeist, die eine 25,4 cm grosse Säule besass, die mit 0,84 mm grossen Raschig-Ringen gefüllt war. 42,6 kg Pentan wurden bei einer Kopftemperatur von 96°C abgestreift. Es blieb ein Rückstand von 0,68 kg, der primär aus n-Paraffin bestand zusammen mit annähernd 6 Gewichtsprozenten Ketone und Alkohole. Dieser Rückstand wurde mit der organischen Phase kombiniert, die nach der Aminentfernung abgetrennt worden war und wurde zusammen mit Wasserstoff in eine Abwärtsstrom-Hydriervorrichtung eingespeist, die 50 ml einer 60 %igen Nickel-auf-Kieselguhr-Katalysator besass. Die Hydrogenolyse der oxydierten und nitrierten Nebenprodukte zu Normalparaffin wurde bei 288°C unter einem Druck von 480 kg/cm² und bei einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 3 Volumen Flüssigcharge je Volumenkatalysator je Stunde durchgeführt. Etwa 8,6 kg eines 99 Gewichtsprozenten reinen Normalparaffins wurden dabei erhalten.

109882/1782

1768796

P A T E N T A N W Ä L T E

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 · THERESIENSTRASSE 33

Dipl.-Ing. MARTIN LICHT
Dr. REINHOLD SCHMIDT
Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN
Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

München, den 30. Juni 1968

TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION

Ihr Zeichen

Unser Zeichen /LH

New York, N.Y. 10017

East 42nd Street 135

(V. St. A.)

Patentanmeldung: Verfahren zur Herstellung von Aminen

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von primären Aminen mit sekundären Alkylgruppen aus einem n-Paraffin mit 10 bis 25 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, dass
 - a) 5 bis 45 % des n-Paraffins mit einem dampfförmigen Nitrierungsmittel bei einer Temperatur von 120° bis 260°C zu Mononitroparaffin nitriert werden,
 - b) das Mononitroparaffin bei einer Temperatur von 38° bis 230°C in der Gegenwart eines C₄ bis C₂₅ Paraffinkohlenwasserstoffmediums und eines Nickelkatalysators zu einem rohen primären Amin mit einer sekundären Alkylgruppe hydriert wird,

109882/1782

Patentanwälte Dipl.-Ing. Martin Licht, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Axel Hansmann, Dipl.-Phys. Sebastian Herrmann
8 MÜNCHEN 2, THERESIENSTRASSE 33 · Telefon: 28 12 62 · Telegramm-Adresse: UpatH / München
Bayer. Vereinsbank München, Zweigst. Oskar-von-Müller-Ring, Kto.-Nr. 882 495 · Postscheck-Konto: München Nr. 1633 97

Oppenauer Büro: PATENTANWALT DR. REINHOLD SCHMIDT

- 2 -

- 2 -

44

- c) das Rohprodukt von b) mit 0,15 bis 6 Volumen Wasser im Volumenrohprodukt und einer anorganischen Säure behandelt wird, wodurch eine wässrige und eine organische Schicht gebildet werden und wobei die wässrige Schicht einen pH-Wert im Bereich von etwa 3,5 bis etwa 7 besitzt,
 - d) die wässrige und die organische Schicht getrennt werden, wobei die wässrige Schicht Aminsatz, n-Paraffin, Keton und Alkohol enthält,
 - e) das n-Paraffin, das Keton und der Alkohol von der wässrigen Schicht abgetrennt werden und
 - f) die wässrige Schicht mit einer Base behandelt wird und die entstandenen Wasser- und Aminsichten abgetrennt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Mononitroparaffin vor der Hydrierung in Stufe b) mit wässrigen Alkalien gewaschen wird.
3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein mit Zirkonium modifiziertes Nickel ist.

109882/1782

- 3 -

- 3 -
42

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Medium in Stufe b) ein $C_{10} - C_{25}$ Paraffinkohlenwasserstoff ist.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n-Paraffin, Keton und Alkohol von der wässrigen Schicht in Stufe e) mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff abgetrennt werden, der 4 bis 8 Kohlenstoffatome besitzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass n-Paraffin, Keton und Alkohol von der wässrigen Schicht e) durch Dampfdestillation bei Temperaturen von etwa $100^{\circ}C$ bis etwa $177^{\circ}C$ unter Drücken im Bereich von atmosphärischem Druck bis etwa $115,2 \text{ kg/cm}^2$ abgetrennt werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass von 1 bis 3 Mol der Base in Stufe f) zugesetzt werden je Mol der zugesetzten Säure in Stufe c).

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Abgase aus Stufe a), die Nitrierungsmittel und Stickoxyd enthalten, mit einem Oxydierungsmittel in Kontakt gebracht werden und zu Stufe a) zurückgeleitet werden.

109882/1782

- 4 -

- 4 -

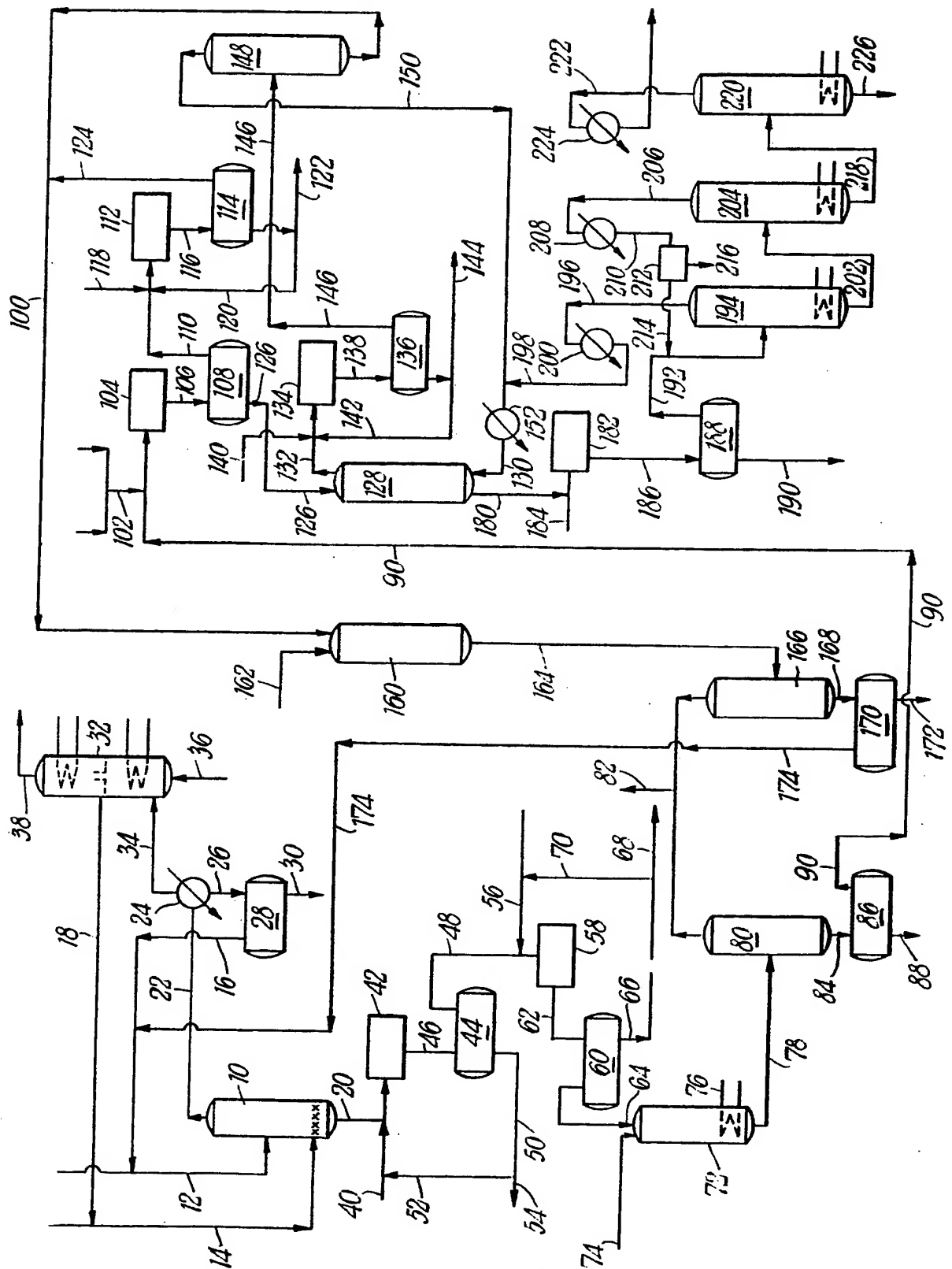
43

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht der Stufe d) und n-Paraffin, Keton und Alkohol der Stufe e) zusammengegeben werden, die entstandene Mischung in der Gegenwart eines Hydrierungskatalysators bei einer Temperatur von 232 bis 316°C und unter Drücken im Bereich von 192 bis 3840 kg/cm² hydriert wird, um die oxydierten und nitrierten Verbindungen zu n-Paraffin umzuwandeln, und das n-Paraffin zu Stufe a) zurückgeleitet wird.

10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Schicht der Stufe d) und n-Paraffin, Keton und Alkohol von Stufe e) zusammengegeben werden, mit Schwefelsäure behandelt werden und n-Paraffin zu Stufe a) zurückgeleitet wird.

109882/1782

-44-
Leerseite



109882/1782

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)